

Rec'd /PTO 15 JUN 2005

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-290822

(43)Date of publication of application : 07.11.1995

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 06-090296

(71)Applicant : NEW OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1994

(72)Inventor : INUBUSHI KEIICHI

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thermal recording material excellent in the storage stability of a recording image and recording running properties and good in printing aptitude.

CONSTITUTION: In a thermal recording material wherein a thermal recording layer containing a colorless or light-colored leuco dye and a coupler and a protective layer based on polyvinyl alcohol and pigment are successively provided on a support, graft copolymer of a polymer containing ethylenic unsaturated carboxylic acid and silicone and a polyurethane ionomer are added to the protective layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3358287

[Date of registration]

11.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-290822

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int. Cl. ⁶
B41M 5/26

識別記号

F I

B41M 5/18

101

E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平6-90296

(22) 出願日 平成6年(1994)4月27日

(71) 出願人 000122298

新王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 犬伏 恵一

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王子製紙株式会社神崎工場内

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【目的】 記録像の保存安定性や記録走行性に優れ、しかも印刷適性の良い感熱記録体を提供することにある。

【構成】 支持体上に、無色ないし淡色のロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層、およびポリビニルアルコールと顔料を主成分とする保護層を順次設けた感熱記録体において、保護層中に、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとのグラフト共重合体、およびポリウレタンアイオノマーを含有させた感熱記録体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、無色ないし淡色のロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層、およびポリビニルアルコールと顔料を主成分とする保護層を順次設けた感熱記録体において、保護層中に、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとのグラフト共重合体、およびポリウレタンアイオノマーを含有させたことを特徴とする感熱記録体。

【請求項2】保護層中に、保護層の全固形量に対してポリウレタンアイオノマーを5～30重量%含有させ、且つ該グラフト共重合体をポリウレタンアイオノマーに対して10～50重量%含有させたことを特徴とする感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はロイコ染料と呈色剤と発色反応を利用した感熱記録体に関し、記録像の保存安定性と記録走行性に優れ、しかも印刷適性に優れた感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】無色ないし淡色のロイコ染料と有機または無機の呈色剤との呈色反応を利用し、熱により両発色物質を接触させて記録像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。かかる感熱記録体は比較的安価であり、また記録機器がコンパクトで、且つその保守も容易なため、ファクシミリや各種計算機等の記録媒体としてのみならず幅広い分野において使用されている。

【0003】例えばその利用分野の1つとして、小売店等のPOS (point of sales) システム化の拡大に伴って、感熱記録体を商品等の表示用ラベルとして使用するケースが増大している。しかし、発色系に無色又は淡色のロイコ染料と酸性物質との組み合わせを用いた感熱記録体では、耐溶剤性等に難があり、記録層上に溶剤が接触すると記録濃度の低下を招いたり、地肌カブリと称する不要な発色を生じる欠点がある。また、このような発色系で構成された感熱ラベルを、スーパーマーケット等のPOSシステムに適用した場合、ラベルは水、ラップ類、油などに触れることが多く、結果的にその影響で感熱ラベルの記録像(印字)が褪色する欠陥が認められる。そのため、感熱記録体には耐水性、耐可塑性、耐油性等の保存性を備えていることが要求される。

【0004】また最近、感熱記録体に、凸版、グラビア、オフセットなどの方式により印刷を施すことが盛んになっており、印刷適性にも優れた性能が要求されている。従来から、記録像の保存性を改良するために、感熱記録層上にフィルム形成能を有し耐薬品性のある樹脂の水性エマルジョン或いはポリビニルアルコール等の水溶性高分子化合物を塗布する方法、また保護層に、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとのグラフト共重合体を使用することが特願平5-379

63号公報に、ポリウレタンアイオノマーを使用することが特公平4-22153号公報に提案されている。しかし、従来提案されている方法では、改良に伴って記録走行性が低下する等の新たな欠点が付随したり、保存性の改良効果が必ずしも充分ではなく、また印刷適性についても不十分なものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の如き難点が解消されると共に、記録像の保存安定性及記録走行性に優れ、しかも印刷適性の良い感熱記録体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、支持体上に、無色ないし淡色のロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層、およびポリビニルアルコールと顔料を主成分とする保護層を順次設けた感熱記録体において、保護層中に、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとのグラフト共重合体、およびポリウレタンアイオノマーを含有させることにより、上記の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【作用】本発明は支持体上に、無色ないし淡色のロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層、およびポリビニルアルコールと顔料を主成分とする保護層を順次設けた感熱記録体において、保護層中に、ポリウレタンアイオノマーと特定のグラフト共重合体を含有させるもので、特にポリウレタンアイオノマーと特定のグラフト共重合体の使用量に関しては限定されないが、保護層中に、保護層の全固形量に対してポリウレタンアイオノマーを5～40重量%、より好ましくは10～30重量%含有させ、且つ該グラフト共重合体をポリウレタンアイオノマーに対して10～50重量%、より好ましくは15～30重量%含有させるのが望ましい。保護層の全固形量に対してポリウレタンアイオノマーの量が5重量%未満になると印刷適正が改良されず、また40重量%をこえると記録像の可塑性等に対する保存性が低下する。また、特定のグラフト重合体がポリウレタンアイオノマーに対して10重量%未満になると記録時にスティッキングが発生し均一な記録像が得られず、50重量%を越えると印刷ムラが発生する。

【0008】本発明で使用するポリウレタンアイオノマーは、例えばポリイソシアネートとカルボキシル基、カルボキシル塩基、スルホン基、スルホン塩基等のアニオン性水酸基を有するポリオール等と乳化剤を使用しないで重合反応させるので、乳化剤による記録体への影響が(地肌かぶり、記録濃度の低下)避けられる。カルボキシル塩基やスルホン塩基の塩としてはナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩が好ましい。とりわけアンモニウム塩が好ましい。

【0009】エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重

合体とシリコンとのグラフト共重合体において、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体の具体例としては、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリクロトン酸、ポリフマル酸、ポリマレイン酸等や、前記モノマー成分を有する共重合体であるアクリル酸とメチルメタクリレートとの共重合体、マレイン酸とスチレンとの共重合体等が挙げられる。また、シリコンとしてはジメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサン等のジアルキルポリシロキサンや、ジフェニルポリシロキサン系化合物等が挙げられる。グラフト重合体中のカルボン酸はナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩として使用されるのが好ましい。

【0010】エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体に対してシリコンの好ましい比率としては5~50重量%、より好ましくは10~30重量%の範囲であ。シリコンの比率が5重量%未満になると保護層の耐水性が低下する恐れがあり、50重量%を越えると接着強度が低下する恐れがある。

【0011】感熱記録層に使用される無色ないし単色のロイコ染料としては、各種公知の無ものが使用でき、具体的には、例えば3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド等の青発色性染料、3-(N-エチル-N-p-トリル)アミノ-7-N-メチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン等の緑発色性染料、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、ローダミン(o-クロロアニリノ)ラクトム、ローダミン(p-クロロアニリノ)ラクトム、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン、3, 3'-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド等の赤発色性染料、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-m-トリルイジノフルオラン、3-(N-n-ヘキシル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-p-エトキシアニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチ

ル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルフェニル)アミノフルオラン等の黒発色性染料、3, 3'-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3'-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-p-(p-クロロアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド等の近赤外領域に吸収波長を有する染料等。勿論、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて二種以上を併用することもできる。

【0012】上記の如きロイコ染料と組み合わせて使用される呈色剤についても各種の材料が公知であり、例えば4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェニノール、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジロキシフェニルスルホン、2, 2'-チオビス(3-tert-オクチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)等のフェノール性化合物、N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物、N-(p-トリルエンシルボニル)カルバモイル酸p-クミルフェニルエステル、N-(p-トリルエンシルボニル)カルバモイル酸p-ベンジロキシフェニルエステル、N-(o-トリルオイル)-p-トリルエンシルボアミド、N-(p-トリルエンシルボニル)-N'-(p-トリル)尿素等の分子内に-SO₂、NH-結合を有する化合物、p-クロロ安息香酸、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸、4-[3-(p-トリルシルボニル)プロピルオキシ]サリチル酸、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸等の芳香族カルボン酸、およびこれら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属との塩、更にはチオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テレフタルアルデヒド酸と他の芳香族カルボン酸との複合亜鉛塩等の有機酸性物質等が例示される。なかでも、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンやビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンをを用いた場合は記録像の一般保存性が優れていることから、好ましく用いられる。

【0013】ロイコ染料と呈色剤との使用比率は、用いるロイコ染料や呈色剤の種類に応じて適宜選択されるものであり、特に限定するものではないが、一般にロイコ染料1重量部に対して1~50重量部、好ましくは2~10重量部程度の呈色剤が使用される。

【0014】また、目的に応じて増感剤を併用することもできる。増感剤の具体例としては例えばステアリン酸アミド、メトキシカルボニル-N-ステアリン酸ベンズアミド、N-ベンゾイルステアリン酸アミド、N-エココサン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、N-メチロールステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジオクチル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、2-ナフチルベンジリエーテル、m-ターフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸-ジ-p-メチルベンジル、シュウ酸-ジ-p-クロロベンジル、p-ベンジルピフェニル、p-トリルピフェニルエーテル、ジ(p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-メトキシフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-クロロフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-メチルチオフェニルベンジリエーテル、1,4-ジ(フェニルチオ)ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トルイジン、ジ(β-ピフェニルエトキシ)ベンゼン、p-ジ(ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタン等が例示される。これらの増感剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤1重量部に対して4重量部以下程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0015】これらの物質を含む感熱記録層用塗液の調製方法は、一般に水を分散媒体とし、アトライター、ボールミル、サンドミル等を利用して湿式粉砕する方法の他、各化合物を、例えば熱や溶剤等で溶解せしめた後、水中に分散させてエマルジョン化する方法等が挙げられる。湿式粉砕には各種の分散剤が使用でき、例えばポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、スルホン酸基を含有する酢酸ビニル系樹脂、澱粉類、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩、脂肪酸金属塩等の分散剤が挙げられる。

【0016】また、感熱記録層中には、通常バインダー類が配合されるが、かかるバインダーの具体例としては、例えばデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラ

チン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。バインダー類は記録層の全固形分に対し好ましくは5~40重量%、より好ましくは10~30重量%程度配合される。

【0017】また、感熱記録層中には各種公知の顔料が添加でき、例えば炭酸マグネシウム、カルサイト系軽質炭酸カルシウム、アラゴナイト系軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、スルフォアルミン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルカリ変性シリカ、カオリン、クレー、焼成カオリン、酸化チタン、珪藻土、コロイダルシリカ、活性白土等の無機顔料、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生デンプン粒子等の有機顔料等が挙げられる。

【0018】また、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等の滑剤、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム塩、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩、脂肪酸金属塩等の分散剤、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤、その他消泡剤、蛍光染料、着色染料等を添加することもできる。

【0019】更に、本発明では感熱記録層中に保存性改良剤を添加することも可能である。かかる保存性改良剤としては例えば次のものが挙げられる。2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1-[α-メチル-α-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α',α'-ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-チオビス(3-メチルフェノール)、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラプロモジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロ

キシ-3, 5-ジクロロフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン等のヒンダードフェノール化合物、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ) ジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフェイトのナトリウムまたは多価金属塩、ビス(4-エチレンイミノカルボニルアミノフェニル) メタン等が挙げられる。なかでも1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) ブタンは耐水性に優れた効果をもち、また地肌カブリを起こしにくい、好ましく用いられる。

【0020】本発明において、感熱記録層の形成方法については特に限定されず、従来から周知慣用の技術に従って形成することができ、例えばエアナイフコーティング、バリバーブレードコーティング、ピュアーブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショート・ドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング等の適当な塗布方法により記録層用塗液を支持体上に塗布・乾燥するなどして形成される。なお、支持体としては、紙、プラスチックフィルム、合成紙、不織布、金属蒸着物等のうちから適宜選択して使用される。また、記録層用塗液の塗布量は乾燥重量で2~12 g/m²、好ましくは3~10 g/m²程度の範囲で調節される。

【0021】本発明の感熱記録体は、かくして得られた感熱記録層上に、樹脂成分としてポリウレタンアイオノマーとシリコン系グラフト共重合体を選択的に組み合わせた保護層を設けたところに重大な特徴を有するものである。

【0022】本発明で使用するポリウレタンアイオノマーは、従来の乳化剤等によりポリウレタン樹脂を水中に分散させたエマルジョンタイプとは異なり、イオン性を有するウレタン樹脂、すなわちポリウレタンアイオノマーが有するイオン基により、乳化剤や有機溶剤を使用すること無く、水中に溶解しない極めて微細な粒子状に分散させたいわゆるコロイド分散型の水性ウレタン樹脂である。

【0023】また、保護層中には通常バインダーとして、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチ

レン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、ポリウレタン樹脂等の少なくとも一種が、記録層の全固形分に対して5~30重量%程度の範囲で配合される。中でもアセトアセチル基変性ポリビニルアルコール及びカルボキシ変性ポリビニルアルコールは、強固なフィルムを形成することができるため特に好ましく用いられる。

【0024】また、保護層中には、印刷適性やスティッキングをより改善するために、必要に応じて顔料を添加することができるが、その具体例としては、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化珪素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、タルク、カオリン、クレイ、焼成カオリン、コロイダルシリカ等の無機顔料、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生デンプン粒子等の有機顔料等が挙げられる。その使用量は一般にバインダー成分100重量部に対して5~300重量部程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0025】更に、保護層中には、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等の滑剤、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の界面活性剤(分散剤、湿潤剤)、消泡剤、カリミョウバンや酢酸アルミニウム等の水溶性多価金属塩等の各種助剤を適宜添加することもできる。また耐水性を一層向上させるためにグリオキサール、ホウ酸、ジアルデヒドデンプン、エポキシ系化合物等の硬化剤を併用することもできる。

【0026】保護層形成用塗液の調製方法については特に限定するものではなく、一般に水を分散媒体とし、ポリウレタンアイオノマー、シリコン系グラフト共重合体、バインダー、必要に応じて添加される顔料、助剤等を混合して調製される。

【0027】本発明において、保護層の形成方法については特に限定されず、従来から周知慣用の技術に従って形成することができ、例えばエアナイフコーティング、バリバーブレードコーティング、ピュアーブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショート・ドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング等の適当な塗布方法により保護層用塗液を記録層上に塗布・乾燥する方法などによって形成される。保護層用塗液の塗布量は乾燥重量で0.1~20 g/m²、好ましくは0.5~10 g/m²程度の範囲で調節される。

【0028】なお、必要に応じて感熱記録体の裏面側にも保護層を設け、一層保存性を高めることも可能である。さらに、支持体に下塗り層を設けたり、各層塗抹後

にスーパーカレンダー掛け等の平滑化処理を施したり、あるいは記録体裏面に粘着剤処理を施して粘着ラベルに加工するなど、感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0029】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の部および%は、特に断らない限りそれぞれ重量部および重量%を示す。

【0030】【実施例1】

①A液調製

3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン25部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水50部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1 μ mになるまで粉碎した。

【0031】② B液調製

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水25部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1 μ mになるまで粉碎した。

【0032】③ C液調製

水酸化アルミニウム(商品名:ハイジライトH-42、昭和電工社製)60部、ポリアクリル酸ナトリウム塩0.1部、および水40部からなる組成物を攪拌機にて分散した。

【0033】④ 感熱記録層の形成

A液100部、B液120部、C液30部、ポリビニルアルコールの10%水溶液80部、および水20部を混合攪拌して、得られた塗液を60g/m²の上質紙の片面に乾燥後の塗布量が5g/m²となるように塗布乾燥して感熱記録層を形成した。

【0034】⑤ 保護層の形成

ポリウレタンアイオノマー(商品名:ハイドランAP-30、大日本インキ化学社製、濃度20%)80部、シリコン系グラフト共重合体(商品名:サイマック、濃度30%)20部、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学社製)の10%水溶液200部、カオリン(商品名:UW-90、EMC社製)60部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液10部および水200部からなる組成物を混合攪拌して得られた保護層用塗液を、記録層上に乾燥後の塗布量が3g/m²となるように塗布乾燥した後、スーパーカレンダー処理を行い感熱記録体を得た。

【0035】【実施例2】保護層としてポリウレタンアイオノマー(商品名:ハイドランAP-40、大日本インキ化学社製、濃度20%)80部、シリコン系グラフト共重合体(商品名:サイマック、濃度30%)20部、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール(商品

名:ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学社製)の10%水溶液200部、カオリン(商品名:UW-90、EMC社製)60部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液10部および水200部からなる組成物を混合攪拌して得られた保護層用塗液を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0036】【実施例3】保護層としてポリウレタンアイオノマー(商品名:ハイドランAP-30、大日本インキ化学社製、濃度20%)80部、シリコン系グラフト共重合体(商品名:サイマック、濃度30%)20部、ポリビニルアルコール(商品名:PVR117、クラレ社製)の10%水溶液200部、カオリン(商品名:UW-90、EMC社製)60部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液10部および水200部からなる組成物を混合攪拌して得られた保護層用塗液を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0037】【比較例1】保護層としてポリウレタンアイオノマー(商品名:ハイドランAP-30、大日本インキ化学社製、濃度20%)100部、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学社製)の10%水溶液200部、カオリン(商品名:UW-90、EMC社製)60部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液10部および水200部からなる組成物を混合攪拌して得られた保護層用塗液を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0038】【比較例2】保護層としてシリコン系グラフト共重合体(商品名:サイマック、濃度30%)100部、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学社製)の10%水溶液200部、カオリン(商品名:UW-90、EMC社製)60部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液10部および水200部からなる組成物を混合攪拌して得られた保護層用塗液を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0039】【比較例3】保護層としてソープフリーの自己架橋型アクリルエステル系樹脂の30%分散体100部、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学社製)の10%水溶液200部、カオリン(商品名:UW-90、EMC社製)60部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液10部および水200部からなる組成物を混合攪拌して得られた保護層用塗液を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0040】かくして得られた6種類の感熱記録体について、以下の品質評価テストを行い、その結果を表1に示した。

【評価】

①【発色濃度】

感熱評価機(商品名:TH-PMD、大倉電気社製)を

用い、印加エネルギー0.45mJ/dotにて各感熱記録体を発色させ、得られた記録像の発色濃度をマクベス濃度計〔RD-914型、マクベス社製〕でビジュアルモードにて測定した。

【0041】②〔走行性〕

上記①の方法において、記録する際に発生する音（ステッピング音）の大きさにより走行性を評価した。

◎—走行性が非常に優れている。

○—走行性が良い。

×—走行性が悪い。

【0042】③〔耐溶剤性〕

エタノールを浸み込ませたガーゼで記録紙の表面を拭き、カブリの状態を目視で評価した。

○—カブリがなく、記録像は鮮明である。

△—ややカブリが生じるが、記録像は判読可能である。

×—カブリが生じ、記録像は乱れ判読不可能である。

【0043】④〔耐油性〕

記録像上に、サラダオイルを滴下し室内に1日放置した後、記録像の状態を目視で評価した。

○—記録像は鮮明である。

△—記録像はやや乱れるが、判読可能である。

×—記録像は乱れ、判読不可能である。

【0044】⑤〔印刷適性〕

オフリン用インキ（タック値：13）を0.4cc用い、RI型印刷試験機において水ロールを通したあとインキの付いたロールで印刷を行い、インキの定着性を評価した。

◎—インキの定着が非常に良い。

○—インキの定着が良い。

×—インキが定着しない。

【0045】

【表1】

	記録濃度	走行性	耐溶剤性	耐油性	印刷適性
実施例1	1.36	◎	○	○	◎
実施例2	1.36	◎	○	○	◎
実施例3	1.37	◎	○	○	○
比較例1	1.37	◎	△	△	×
比較例2	1.34	×	○	○	○
比較例3	1.36	○	×	×	×

【0046】

【発明の効果】〔表1〕の結果から明らかなように、本発明の感熱記録体は、記録像の保存安定性や記録時の走

行性に優れ、且つ印刷適性にも優れた感熱記録体であった。